

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I N F O R M A T I O N S H E E T

Applicant: OI, Nobuo
 KONDO, Akihiro
 MIYATAKE, Tatsuya
 MORI, Toshiki

Application No.:

Filed: October 10, 2001

For: COPOLYMER

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

COUNTRY	DATE	NUMBER
JAPAN	10/12/00	2000-311778
JAPAN	07/02/01	2001-200548

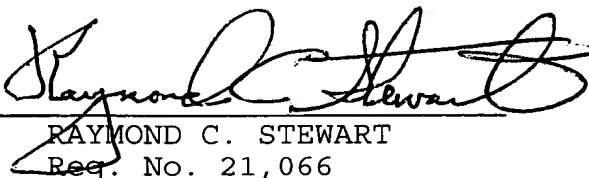
Send Correspondence to: BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
 P. O. Box 747
 Falls Church, Virginia 22040-0747
 (703) 205-8000

The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By



RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

/rem

(703) 205-8000

09232660

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Applicant(s): OI, Nobuo et al.

Application No.:

Group:

Filed: October 10, 2001

Examiner:

For: COPOLYMER

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

October 10, 2001
2185-0579P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-311778	10/12/00
JAPAN	2001-200548	07/02/01

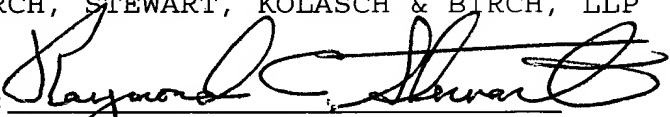
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:


RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/rem

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

01, Nobuo et al.
B8XB
703-205-8000
2185-0579p
Oct. 10, 2001
1042

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年10月12日

出願番号
Application Number:

特願2000-311778

出願人
Applicant(s):

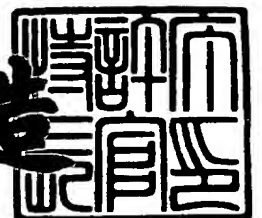
住友化学工業株式会社



2001年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3080226

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152098

【提出日】 平成12年10月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 大井 伸夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 近藤 晃弘

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 宮竹 達也

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 共重合体およびそれからなる成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと下記ビニル化合物（I）との共重合体であって、実質的に結晶性を有しないことを特徴とする共重合体。

ビニル化合物（I）：飽和炭化水素基 R を含む構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基 R の立体パラメータ E_s が $-2.77 \sim -1.64$ であり、かつ置換基 R の立体パラメータ B_1 が $1.53 \sim 2.90$ であるビニル化合物。

【請求項 2】

ビニル化合物（I）の共重合組成が $10 \sim 99 \text{ mol} \%$ であることを特徴とする請求項 1 記載の共重合体。

【請求項 3】

共重合体の骨格において、置換基 R で置換された炭素原子同士が 3 個のメチレン基によって隔てられる構造を有することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 4】

共重合体の骨格において、置換基 R で置換された炭素原子同士が 1 個のメチレン基によって隔てられる構造を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 5】

ビニル化合物（I）がビニルシクロヘキサンである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の共重合体からなることを特徴とする成形品。

【請求項 7】

成形品が、フィルム、シートまたはパイプであることを特徴とする請求項 6 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はフィルム、シートまたはパイプに好適な共重合体、およびそれからなる成形品に関する。さらに詳しくは、本発明はポリ塩化ビニルの代替品として好適な共重合体、およびそれからなる成形品に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般にストレッチフィルムやラップフィルム、パイプとして用いられる共重合体には、ポリ塩化ビニルにみられるような粘弾特性（弾性回復性や遅延回復性）および透明性、並びに柔軟性と耐熱性とのバランスが要求される。しかし、ポリ塩化ビニルは、燃焼時に有害物質が発生する可能性がある等環境汚染に関して問題視されている。現在、エチレン共重合体等のポリマーによるポリ塩化ビニルの代替が検討されているが、十分満足のいくものが得られていないのが実状である。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の課題は、環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含むしない構成をとり得る共重合体であって、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた共重合体を提供することにある。さらに本発明の課題は、環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含むしない構成をとり得る共重合体であって、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた共重合体からなり、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形品を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エチレンと下記ビニル化合物（Ⅰ）との共重合体であって、実質的に結晶性を有しない共重合体、および該共重合体からなる成形品にかかるものである。

ビニル化合物 (I) : 飽和炭化水素基 R を含む構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基 R の立体パラメータ E_s が $-1.81 \sim -1.64$ であり、かつ置換基 R の立体パラメータ B_1 が $1.53 \sim 1.91$ であるビニル化合物。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明において使用するビニル化合物 (I) は、特定の範囲の立体パラメータ E_s 及び B_1 の飽和炭化水素基 R を有する $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表されるビニル化合物である。

ここでいう立体パラメータ E_s 及び B_1 は、置換基の立体的嵩高さを表すパラメータであり、文献 (C. Hansch and A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology" Chapter 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995))) に記載されている方法で求める。置換基の厚みと幅それぞれについての値が知られている場合は、その平均値を用いる。

【0006】

本発明において、該置換基 R の立体パラメータ E_s は $-2.77 \sim -1.64$ であり、好ましくは $-2.37 \sim -1.71$ 、より好ましくは $-2.22 \sim -1.75$ であり、また置換基 R の立体パラメータ B_1 は $1.53 \sim 2.90$ であり、好ましくは $1.70 \sim 2.50$ である。

該立体パラメータ E_s が小さすぎると、共重合体を得ることが困難であり、また大きすぎると、得られる共重合体は弾性回復性や遅延回復性に劣り好ましくない。また、該立体パラメータ B_1 が小さすぎると、共重合体は弾性回復性や遅延回復性に劣り、大きすぎると、共重合体を得ることが困難となるので好ましくない。

【0007】

かかる置換基 R として具体的には、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基等が挙げられる。本発明で使用するビニル化合物 (I) として好ましくは、ビニルシクロヘキ

サン、ビニルシクロペンタン、3-メチルブテン-1、または3-メチルペンテン-1であり、中でも特にビニルシクロヘキサンが好ましい。

【0008】

本発明の共重合体は、実質的に結晶性を有しない非晶性の共重合体であり、透明性に優れる。実質的に結晶性を有しないことは、示差走査熱量計(DSC)で測定した融解曲線で融点を示さないことにより確認できる。

【0009】

本発明の共重合体においては、ビニル化合物(I)の共重合組成が10~99mol%であることが好ましい。ビニル化合物(I)の共重合組成が低すぎると、共重合体はその骨格中でエチレン単位の連鎖に由来する結晶を形成することがあり、透明性の点で好ましくない。ビニル化合物(I)の共重合組成としてより好ましくは15~98mol%であり、さらに好ましくは20~96mol%であり、特に好ましくは25~95mol%である。かかるビニル化合物(I)の共重合組成は、 ^1H -NMRスペクトルや ^{13}C -NMRスペクトルを用いる定法により容易に求められる。

【0010】

本発明の共重合体のガラス転移点(T_g)は通常-30~120℃である。好ましくは T_g が-25~110℃の共重合体であり、さらに好ましくは T_g が-10~110℃の共重合体である。特に好ましくは T_g が0℃以上100℃未満の共重合体である。ここでいう T_g は示差走査熱量計(DSC)で測定される。

【0011】

本発明の共重合体におけるポリマー骨格(ポリマーの分子鎖中に分岐したポリマー鎖がある場合はそれも含む。)中のエチレンとビニル化合物(I)のシーケンスは、 ^{13}C -NMRスペクトルにより決定される。表1は、種々のメチレン炭素の化学シフトをまとめたものである。表1において、実測値は、本明細書の実施例に記載した方法で測定した際の実測値を示し、計算値は、文献(L. P. Lindeman, J. Q. Adams: ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol. 43, No. 10, 1245~1252, 1971)の方法で求めた計算値を示す。

【表 1】

シーケンス	実測値	計算値
$S_{\alpha\alpha}$	34. 2	34. 1
$S_{\alpha\gamma}$	32. 4	32. 3
$S_{\alpha\delta}$	32. 1	32. 0
$S_{\gamma\gamma}$ 、 $S_{\gamma\delta}$	30. 7~ 30. 2	30. 5~ 30. 2
$S_{\delta\delta}$	30. 0	30. 0
$S_{\beta\delta}$	28. 3	27. 8
$S_{\beta\beta}$	26. 3	25. 3

【0012】

ここで、 $S_{\alpha\alpha}$ 等の表記は次のルールに従うものとする。

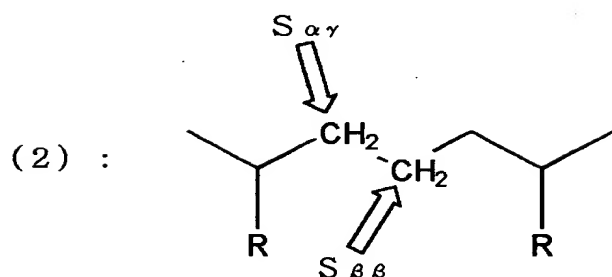
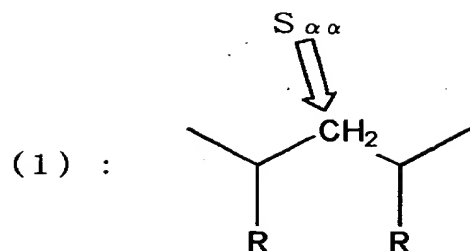
本発明のエチレンとビニル化合物（I）との共重合体においては、共重合体の骨格中にはビニル化合物（I）由来の置換基 R の結合した 3 級炭素原子と、2 級炭素原子とが存在する。そして、該共重合体の骨格中において 2 つの 3 級炭素原子に挟まれた 2 級炭素原子に着目し、一方の 3 級炭素原子の α 位に該当するとともに他方の 3 級炭素原子の α 位に該当する位置の 2 級炭素原子を $S_{\alpha\alpha}$ とし、また例えば、一方の 3 級炭素原子の α 位に該当するとともに他方の 3 級炭素原子の γ 位に該当する位置の 2 級炭素原子を $S_{\alpha\gamma}$ とする。まとめると以下の表 2 の通りであり、 $S_{\alpha\alpha}$ 、 $S_{\alpha\gamma}$ および $S_{\beta\beta}$ について構造式で示すと、以下の式（1）や（2）に記載の通りである。

【表 2】

シーケンス	一方の 3 級炭素原子からの位置	他方の 3 級炭素原子からの位置
$S_{\alpha\alpha}$	α 位	α 位
$S_{\alpha\gamma}$	α 位	γ 位
$S_{\alpha\delta}$	α 位	δ 位
$S_{\gamma\gamma}$	γ 位	γ 位
$S_{\gamma\delta}$	γ 位	δ 位
$S_{\delta\delta}$	δ 位	δ 位
$S_{\beta\delta}$	β 位	δ 位
$S_{\beta\beta}$	β 位	β 位

なお、3 級炭素原子からの位置が δ 位よりも遠く（例えば ε 位）ても、それが 2 級炭素の化学シフトに及ぼす影響は δ 位と同程度であるので、 $S_{\alpha\varepsilon}$ 等とはせずに $S_{\alpha\delta}$ 等と表記する。

【0013】



【0014】

ビニルシクロヘキサンの共重合組成が2mol%で結晶性を有するエチレンとビニルシクロヘキサンとの共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルにおいては、ポリマー骨格中のメチレン炭素は、 $S_{\alpha\delta}$ (32.1ppm)、 $S_{\gamma\delta}$ (30.7ppm)、 $S_{\delta\delta}$ (30.0ppm)、 $S_{\beta\delta}$ (28.3ppm) の4種類のみ観測され、ビニルシクロヘキサンの単位がポリマー骨格中で孤立している（つまり、シクロヘキシル基で置換された炭素原子同士が、4個以上のメチレン基によって隔てられる）構造しか存在しないことがわかった。

【0015】

表1における化学シフトの値は、ビニル化合物(I)がビニルシクロペンタン、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1であってもあまり変わらない。

【0016】

本発明の共重合体は好ましくは、その骨格において、ビニル化合物(I)に由来する置換基Rで置換された炭素原子同士が3個のメチレン基によって隔てられる構造を有する。即ち本発明の好ましい共重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、 $S_{\alpha\gamma}$ 、 $S_{\beta\beta}$ として示されるメチレン基に基づくピークが観測される。かかる場合には、ポリマー骨格中で1つのエチレンに由来する単位が2つのビ

ニル化合物（I）に由来する単位に挟まれた構造が存在することを表し、このような結合が起きた場合、共重合体は粘弾特性や柔軟性に優れ、好ましい。

【0017】

本発明の共重合体は、その骨格において、ビニル化合物（I）に由来する置換基Rで置換された炭素原子同士が1個のメチレン基によって隔てられる構造を有することも好ましい。即ち本発明の他の好ましい共重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、 $\text{S}_{\alpha\alpha}$ として示されるメチレン基に基づくピークが観測される。かかる場合には、ポリマー骨格中で2つのビニル化合物（I）に由来する単位が同方向で2個連続して結合した、いわゆるhead-to-tail結合した連鎖が存在することを表し、このような結合が起きた場合、共重合体は粘弾特性や柔軟性、耐熱性に優れ、好ましい。

【0018】

本発明の共重合体はまた、その骨格において、ビニル化合物（I）に由来する置換基Rで置換された炭素原子同士が2個のメチレン基によって隔てられる構造することも好ましい。このようなメチレン基は、共重合体の分子鎖中でビニル化合物（I）に由来する単位が逆の方向で結合した場合に存在する。つまり、ビニル化合物（I）の挿入様式が1, 2挿入の後続けてビニル化合物（I）が2, 1挿入するか、或いは、2, 1挿入の後エチレンの挿入を経て、1, 2挿入する場合に、該メチレン基は存在する。そして、このような結合が起きた場合、共重合体は粘弾特性や柔軟性に優れ、好ましい。

【0019】

本発明における共重合体は、耐候性という観点から共重合体の末端を除くポリマーの全ての分子構造（置換基Rも含む）中に2重結合を含まないことが好ましい。ポリマーの分子構造中に二重結合を含む共重合体は熱安定性にも劣って成形加工中のゲル化によるフィッシュアイ発生などの問題が生じる場合もある。

【0020】

本発明の共重合体は、機械的強度、透明性といった観点から重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比で表される分子量分布（ M_w/M_n ）が好ましくは1.5～4.0であり、さらに好ましくは1.5～3.5であり、特に

好ましくは1.5～3.0である。

また、本発明の共重合体は機械的強度の観点から、重量平均分子量(Mw)が好ましくは10,000～1,000,000であり、さらに好ましくは30,000～500,000であり、特に好ましくは40,000～400,000である。

【0021】

本発明の共重合体は、機械的強度の観点から極限粘度 $[\eta]$ の値が好ましくは0.25～10.0dl/gであり、さらに好ましくは0.3～6.0dl/gであり、特に好ましくは0.35～5.0dl/gである。

【0022】

本発明における共重合体は、エチレンとビニル化合物(I)に加え、さらに1種またはそれ以上の付加重合性モノマーとの共重合体であっても良い。該付加重合性モノマーとしては、例えば炭素数3～20の α -オレフィン、または他のビニル化合物を挙げることができる。

【0023】

かかる α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1等の直鎖状オレフィン類、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1等の分岐状オレフィン類等が挙げられる。より好ましい α -オレフィンは、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、または4-メチルペンテン-1であり、特に好ましくはプロピレン、ブテン-1、またはヘキセン-1である。

【0024】

また他のビニル化合物の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられ、それらの1種または2種以上が好ましく用いられる。

【0025】

かかる本発明の共重合体は、例えば、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドおよびメチルアルモキサンを接触させて得られる触媒の存在下、エチレンとビニル化合物（I）とを共重合することにより製造される。その際、エチレンやビニル化合物（I）の投入量、重合温度や重合時間などの重合条件を適宜変更することで、共重合組成や分子量等の異なる共重合体を得ることができる。

【0026】

かかる製造方法においては、用いる触媒の種類や重合条件によっては、本発明の共重合体以外にエチレンの単独重合体やビニル化合物（I）の単独重合体が副生することがある。そのような場合は、ソックスレー抽出器等を用いた溶媒抽出を行うことにより、容易に本発明の共重合体を分取することができる。かかる抽出に用いる溶媒はビニル化合物（I）の種類に応じて適宜選ぶことができる。例えば、ポリビニルシクロヘキサン等ビニル化合物（I）の単独重合体はトルエンを用いた抽出の不溶成分として、またポリエチレンはクロロホルムを用いた抽出の不溶成分として除去することができ、共重合体は両溶媒の可溶成分として分取することができる。

もちろん本発明の共重合体は、用途により問題なければ、そのような副生物の存在したまま使用してもよい。

【0027】

かかる本発明の共重合体は、フィルム、シート、パイプ或いは容器等の成形品に使用することができるが、特にフィルム、シートまたはパイプに好適である。

【0028】

フィルム、シート、パイプ或いは容器は例えば、円形ダイから溶融させた樹脂を押出し、筒状に膨らませたフィルムを巻き取るインフレーション成形加工や、直線状ダイから溶融させた樹脂を押出し、フィルムまたはシートを巻き取るTダイ成形加工やカレンダー成形加工、ブロー成形加工、射出成形加工、異形押出し成形加工などにより得ることができる。

【0029】

かかる本発明の成形品は、柔軟性や粘弾特性に優れる。かかる柔軟性や粘弾特

性は引張り試験を行い、ヒステリシスカーブを取得することにより調べることができる。

【0030】

本発明の共重合体は、ビニル化合物（I）の共重合組成を変えることにより、柔軟性および耐熱性を制御することができる。

ビニル化合物（I）の共重合組成がより低いと、透明性および粘弾特性に優れ、また柔軟性に優れたフィルムまたはシート（中でもストレッチフィルムまたはラップフィルム）として好適な軟質ポリ塩化ビニルのような共重合体を得られる。その場合のビニル化合物（I）の共重合組成として好ましくは10～50mol%であり、より好ましくは15～45mol%であり、さらに好ましくは20～40mol%であり、特に好ましくは25～35mol%である。

ビニル化合物（I）の共重合組成がより高いと、耐熱性に優れたパイプとして好適な硬質ポリ塩化ビニルのような共重合体を得られる。その場合のビニル化合物（I）の共重合組成として好ましくは50～99mol%であり、より好ましくは55～98mol%であり、さらに好ましくは60～96mol%であり、特に好ましくは65～95mol%である。

【0031】

本発明の共重合体は、他の素材との2層以上の多層フィルム、シートまたはパイプといった形態で使用することも可能である。その際フィルム、シートまたはパイプは、共押出法、ドライラミネーション法、サンドイッチラミネーション法、押出ラミネーション法等公知の各種貼り合わせ方法等により製造できる。他の素材としては、紙、板紙、アルミニウム薄膜、セロハン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、各種接着性樹脂等公知の素材を用いることができる。

【0032】

本発明の成形品には必要に応じて、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等公知の添加剤を含有させることができる。また、ラジカル重合法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレ

ン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合エラストマー、ポリプロピレン等の公知の高分子物質が配合されていてもよい。

本発明のフィルム、シートまたはパイプは、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、紫外線照射、電子線照射等の公知の後処理を施すことができる。

【0033】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によりその範囲を限定されるものではない。なお、実施例中における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

【0034】

極限粘度 $[\eta]$ は、ウベローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として 135℃で測定した。

【0035】

ガラス転移点は、DSC（セイコー電子工業社製 SSC-5200）を用いて、以下の条件で測定し、その変曲点より求めた。

昇温 20℃～200℃（20℃/分）10分間保持

冷却 200℃～-50℃（20℃/分）10分間保持

測定 -50℃～300℃（20℃/分）

【0036】

分子量および分子量分布は、下記の2種類のゲル・パーミュエーション・クロマトグラフを用いて求めた。なお、分子量分布は重量平均分子量と数平均分子量との比（重量平均分子量/数平均分子量）で評価した。

（実施例1および2の場合）

機種 Waters製 150-CV)

カラム shodex 806M/S

測定温度 145℃

測定溶媒 オルトジクロロベンゼン

測定濃度 1mg/ml

（実施例3の場合）

機種 日本分光社製 800シリーズ

カラム shodex A806M

測定温度 45℃

測定溶媒 テトラヒドロフラン

測定濃度 0.5mg/ml

【0037】

重合体中のビニルシクロヘキサン単位共重合組成および重合体の構造は、 ^{13}C -NMR解析により求めた。

^{13}C -NMR装置 BRUKER社製 DRX600

測定溶媒 オルトジクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼン-d4の4:1(容積比)混合液

測定温度 135℃

【0038】

重合体のヒステリシスカーブは、ストログラフ-T(東洋精機製作所製)を用い、以下の条件にて求める。

試験片 120mm×20mm×0.3mmのプレスシート

引張り速度 200mm/分

引張り倍率 2倍

チャック間距離 60mm

【0039】

重合体の屈折率は、150℃で3分間予熱後150℃で3~5MPaの圧力下3分間熱プレスすることにより成形した厚さ100μmのフィルムを、10mm×30mmの大きさに切り取り試験片として、アッペ屈折計3型(株式会社アタゴ製)を用いて調べた。

【0040】

〔実施例1〕

アルゴンで置換した5000mlのオートクレーブ中にビニルシクロヘキサン220g、脱水トルエン1480gを投入した。40℃に昇温後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。メチルアルモキサンのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株

）製MMAO、Al原子換算濃度 6wt%] 8.9mlを仕込み、つづいてイソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 17.3mgを脱水トルエン 8.7mlに溶解したもの（実際にはけん濁状態であった）と上記のメチルアルモキサンのトルエン溶液 2.2mlとを予め混合したものを投入した。反応液を1時間攪拌した後、反応液をメタノール 6000ml中に投じ、沈殿した白色固体を回収した。該固体をメタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体 254gを得た。

該重合体の溶媒分別による精製を行った。該重合体 4.05gについて、トルエンを用いたソックスレー抽出（10時間）を行ったところ、トルエンに可溶性成分として重合体 4.01gを得た。さらに、得られたトルエンに可溶性重合体のうち2.73gの重合体について、クロロホルムを用いたソックスレー抽出（10時間）を行ったところ、クロロホルムに可溶性成分として重合体 2.56gを得た。このトルエンおよびクロロホルムに可溶性重合体の $[\eta]$ は0.72dl/gで、屈折率は1.504、数平均分子量は103,000、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は1.9、ガラス転移点は-24℃、ビニルシクロヘキサンの共重合組成は23mol%であった。該重合体のプレスシートは非常に透明性が高く、また柔軟性および弾性回復性に優れていた。

得られた重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを図1に示す。ビニルシクロヘキシル基で置換された炭素原子同士が、3個のメチレン基によって隔てられる構造および1個のメチレン基によって隔てられる構造を有することが確認できた。

【0041】

【実施例2】

アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中にビニルシクロヘキサン102.7ml、脱水トルエン43.5mlを投入した。30℃に昇温後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。メチルアルモキサンのトルエン溶液〔東ソー・アクゾ（株）製MMAO、Al原子換算濃度 6wt%] 2.8mlを仕込み、つづいてイソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 1.1mgを脱水トルエン 1.1mlに溶解したもの（実際にはけん濁状態であった）を仕込んだ。反応液を1時間攪拌した後、反応液をメタノール 500ml中に投

じ、沈殿した白色固体を口取した。該固体をメタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体 18.6 g を得た。

該重合体の溶媒分別による精製を行った。該重合体 8.34 g について、クロロホルムを用いたソックスレー抽出（10時間）を行ったところ、クロロホルムに可溶性成分として重合体 7.97 g を得た。このクロロホルムに可溶性重合体の $[\eta]$ は 0.35 dl/g で、屈折率は 1.511、数平均分子量は 48,000、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は 1.8、ガラス転移点は 7℃、ビニルシクロヘキサンの共重合組成は 37 mol % であった。該重合体のプレスシートは非常に透明性が高く、また柔軟性および弾性回復性に優れていた。

得られた重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを図 2 に示す。ビニルシクロヘキシル基で置換された炭素原子同士が、3 個のメチレン基によって隔てられる構造および 1 個のメチレン基によって隔てられる構造を有することが確認できた。

【0042】

〔実施例 3〕

実施例 2 におけるエチレンの仕込み量を 0.8 MPa から 0.2 MPa に変えた以外は実施例 2 と同様に操作したところ、重合体 38.9 g を得た。該重合体の溶媒分別による精製を行った。該重合体 2.01 g について、トルエンを用いたソックスレー抽出（10時間）を行ったところ、トルエンに可溶性成分として重合体 1.99 g を得た。さらに、得られたトルエンに可溶性重合体のうち 1.23 g の重合体について、クロロホルムを用いたソックスレー抽出（10時間）を行ったところ、ほぼ全量がクロロホルムに可溶性成分として回収できた。回収された重合体の $[\eta]$ は 0.39 dl/g で、屈折率は 1.512、数平均分子量は 78,000、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は 2.0、ガラス転移点は 81℃、ビニルシクロヘキサンの共重合組成は 71 mol % であった。該重合体のプレスシートは非常に透明性が高く、また柔軟性および弾性回復性に優れていた。

得られた重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを図 3 に示す。ビニルシクロヘキシル基で置換された炭素原子同士が、3 個のメチレン基によって隔てられる構造お

よび 1 個のメチレン基によって隔てられる構造を有することが確認できた。

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明によれば、環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含有しない構成をとり得る共重合体であって、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた共重合体および成形品が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 1 で得られた共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルである。

【図 2】

図 2 は、実施例 2 で得られた共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルである。

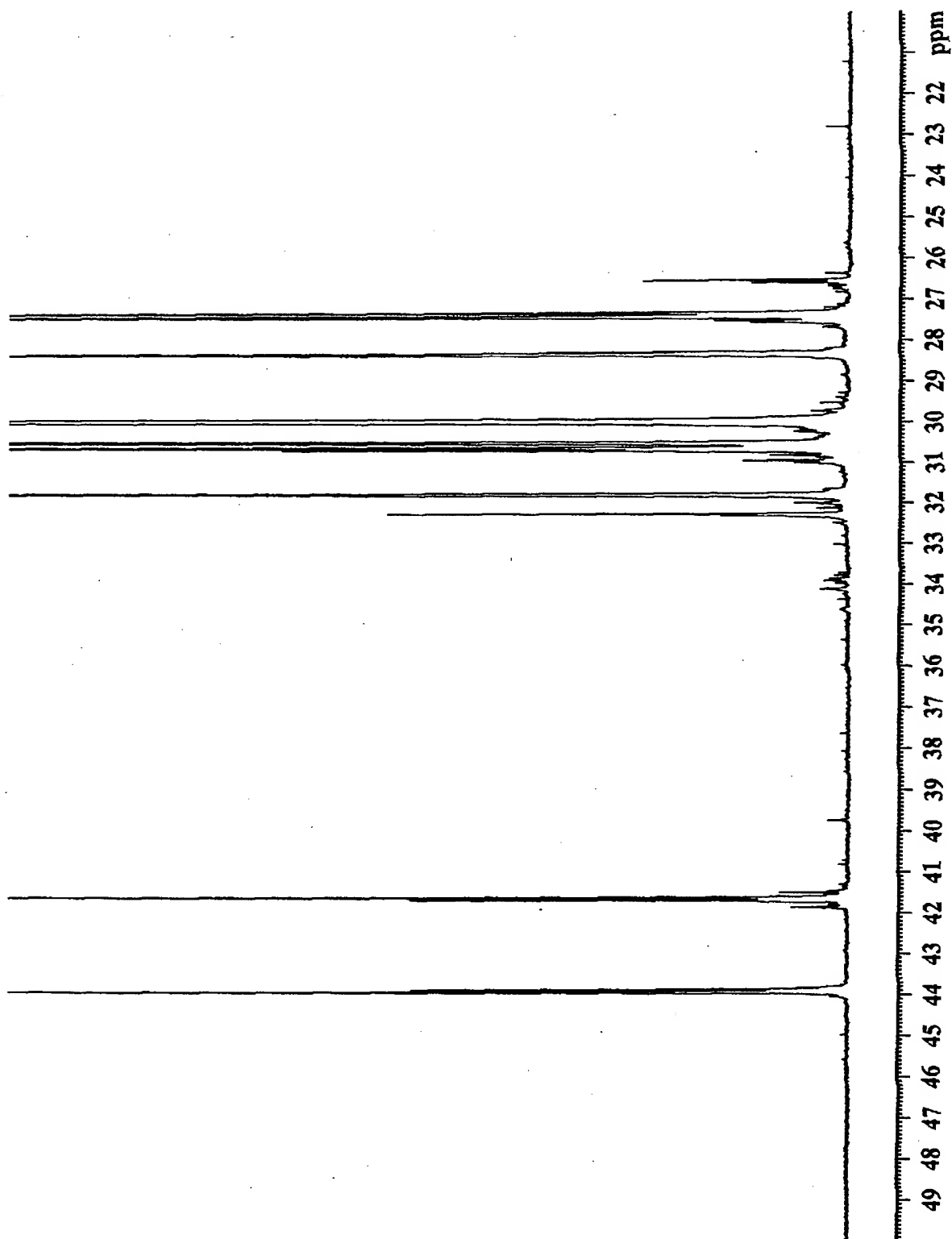
【図 3】

図 3 は、実施例 3 で得られた共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルである。

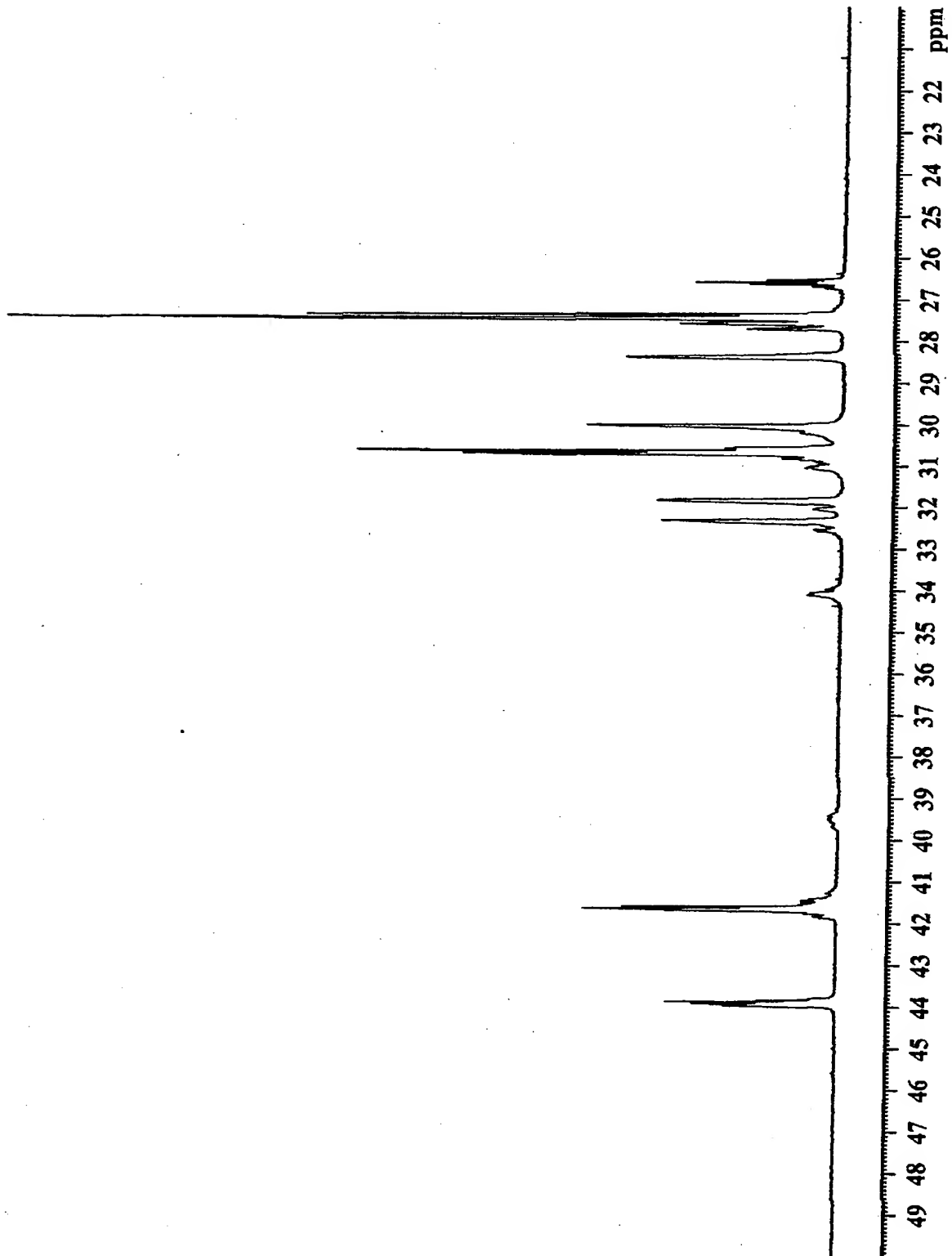
【書類名】

図面

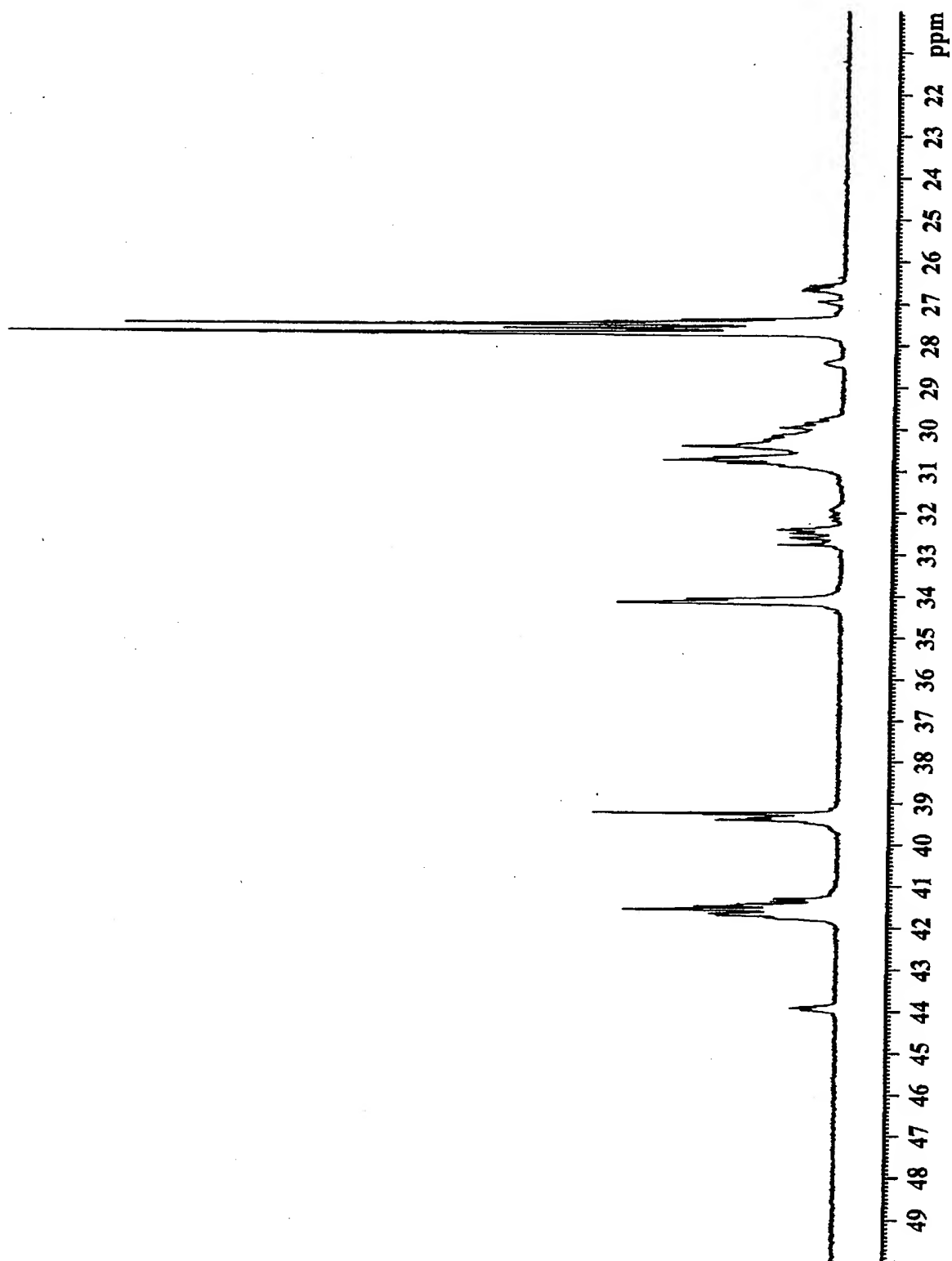
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含有しない構成をとり得る共重合体であって、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた共重合体を提供すること。環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含有しない構成をとり得る共重合体であって、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた共重合体からなり、透明性および粘弾特性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形品を提供すること。

【解決手段】 エチレンと下記ビニル化合物（I）との共重合体であって、実質的に結晶性を有しない共重合体、および該共重合体からなる成形品にかかるものである。

ビニル化合物（I）：飽和炭化水素基Rを含む構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rの立体パラメータ E_s が $-1.81 \sim -1.64$ であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が $1.53 \sim 1.91$ であるビニル化合物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社